

Shaped zeolite, for removing impurities from e.g. gas before regeneration

Publication number: DE19826209

Publication date: 1999-12-09

Inventor: FRITZ HANS-G (DE); TREFZGER CHRISTIAN (DE); HOEFER HANS H (DE)

Applicant: GRACE GMBH (DE)

Classification:

- International: B01J20/18; B01J20/28; C02F1/42;
F25B43/00; B01J20/10; B01J20/28;
C02F1/42; F25B43/00; (IPC1-7):
C01B39/00; B01D53/047; B01D53/28;
B01J20/18; B01J20/30; B01J39/14;
C02F1/42; F25B43/00

- European: B01J20/18B; B01J20/28; C02F1/42;
F25B43/00B

Application number: DE19981026209 19980608

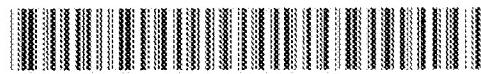
Priority number(s): DE19981026209 19980608

[Report a data error here](#)

Abstract of DE19826209

Shaped body includes plasticising agent and binder. Shaped body comprises zeolite, plasticising agent and binder. The zeolite comprises zeolite 3A, zeolite 4A, zeolite 5A and/or zeolite X. The plasticising agent comprises 5- 40 wt. % methyl cellulose. The binder comprises a compound of formula (I). R = alkyl, aryl, alkenyl, alkenyl, alkoxy or phenoxy R' = optionally substituted alkyl, aryl, alkenyl or alkenyl n = 1-10 An Independent claim is also included for the production of shaped the body of zeolite, including calcination at 180-280 deg C.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide



⑧ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑧ **Offenlegungsschrift**
⑧ **DE 198 26 209 A 1**

⑧ Int. Cl. 5:
C 01 B 39/00

B 01 D 53/28
B 01 D 53/047
C 02 F 1/42
B 01 J 20/18
B 01 J 20/30
F 25 B 43/00
B 01 J 39/14

⑧ Aktenzeichen: 198 26 209.4
⑧ Anmeldetag: 8. 6. 98
⑧ Offenlegungstag: 9. 12. 99

DE 198 26 209 A 1

⑧ Anmelder:
Grace GmbH, 22844 Norderstedt, DE

⑧ Erfinder:
Fritz, Hans-G., Prof. Dr.-Ing., 73066 Uhingen, DE;
Trefzger, Christian, Dipl.-Ing., 70199 Stuttgart, DE;
Höfer, Hans H., Dr., 67693 Westhofen, DE

⑧ Vertreter:
Uexküll & Stoiberg, 22607 Hamburg

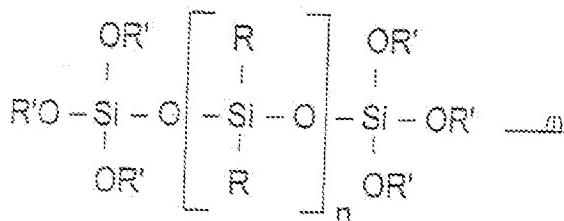
⑧ Entgegenhaltungen:
DE 42 02 671 A1
DE 37 38 916 A1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑧ Formkörper aus Zeolith, Verfahren zu seiner Herstellung und dessen Verwendung

⑧ Die vorliegende Erfindung betrifft einen Formkörper, erhalten aus einer Reaktionsmischung, umfassend Zeolith, Plastifiziermittel und Bindemittel, wobei der Formkörper kostengünstig dadurch herstellbar ist, daß das Bindemittel eine Verbindung der Formel (I)



umfaßt, in der
R jeweils unabhängig unsubstituiertes oder substituiertes
Alkyl, Aryl, Alkenyl, Alkinyl, Alkoxy oder Phenoxy ist,
R' jeweils unabhängig unsubstituiertes oder substituiertes
Alkyl, Aryl, Alkenyl oder Alkinyl ist, und
n eine Zahl von 1 bis 10 ist,
wobei der Zeolith Zeolith 3A, Zeolith 4A, Zeolith 5A oder
Zeolith X oder eine beliebige Mischung der vorgenannten
Zeolith-Typen umfaßt. Die Erfindung betrifft weiterhin ein
Verfahren zur Herstellung eines derartigen Formkörpers
und seine Verwendung.

DE 198 26 209 A 1

DE 198 26 209 A 1

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft einen Formkörper, der aus einer Reaktionsmischung hergestellt worden ist, die Zeolith, Plastifizierungsmittel und Bindemittel umfaßt. Weiterhin betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung eines derartigen Formkörper und seine Verwendung.

Zeolith sind kristalline mikroporöse Materialien mit definiertener Porenstruktur. In Form von Festbettabschüttungen finden diese vielfältige technische Anwendung, beispielsweise bei der Trocknung von Gasen, Entfernung flüchtiger organischer Kohlenwasserstoffe aus Abluftströmen und der Trennung von Kohlenwasserstofffraktionen.

Nachteilig bei Verwendung von Festbettabschüttungen aus Zeolith ist vor allem der im Betrieb anfallende Abrieb derselben. Dieser unerwünschte staubförmige Abrieb beeinträchtigt die Funktion nachgeschalteter Armaturen und Apparate wesentlich. Außerdem weisen Festbettabschüttungen beim Durchströmen von Gasen im Vergleich zu zeolithischen Wabenkörpern Druckverluste auf, die deutlich größer sind und während des Betriebes variieren können.

Um zeolithische Pulver zu Formkörpern umformen zu können, müssen dem Pulver in einem Compoundierungsschritt Additive zugeführt werden, welche der Formmasse eine gewisse Plastizität verleihen, die wiederum Voraussetzung für das sich anschließende Formgebungsverfahren ist. Das Plastifiziermittel sollte nach Abschluß der Formgebung möglichst rückstandslos aus der hergestellten Form wie beispielsweise einem Extrudat entferbar sein, da bereits geringe Anteile an Fremdstoffen die sorptiven und katalytischen Eigenschaften des hergestellten zeolithischen Formkörpers beeinträchtigen. Um einen formstabilen Formkörper zu erhalten, ist es weiterhin notwendig, daß der Formmasse Bindemittel zugegeben wird. Während der sich anschließenden Calcination zersetzen sich dieses Bindemittel unter Bildung von Feststoffbrücken.

Ein Verfahren zur Herstellung von harten, bruchfesten Katalysatoren aus Zeolithen der Pentasil-Familie ist beispielsweise in der DE 32 31 498 A1 beschrieben. Als Bindemittel wird dabei Tetramethylorthosilikat (TMOS) in einer Menge von 5% verwendet. Das Plastifiziermittel ist Hydroxyethylcellulose, die in einer Menge von 2% eingesetzt wird. Nach Kneten dieser Mischung wird diese in einen Extruder überführt und zu Strängen verpreßt. Nach Trocknung des solchermaßen hergestellten Formkörpers wird dieser bei Temperaturen in einem Bereich von 400°C bis 800°C 2 Stunden lang calciniert.

Nachteilig bei dem in dieser Druckschrift beschriebenen Verfahren ist es vor allem, daß auf Grund der hohen Temperaturen und der langen Calcinierungsdauer die Herstellung der zeolithischen Formkörper sehr kostenintensiv ist. Hierzu trügt auch die Tatsache bei, daß das Mischen der Formmasse und das Extrudieren in getrennten Schritten durchgeführt werden. Weiterhin ist das in dieser Druckschrift beschriebene Bindemittel Tetramethylorthosilikat ein kleines Molekül, welches sich im Innern der Pentasil-Zeolithe ablagert, diese verstopft und somit deren sorptive und katalytische Eigenschaften beeinträchtigt.

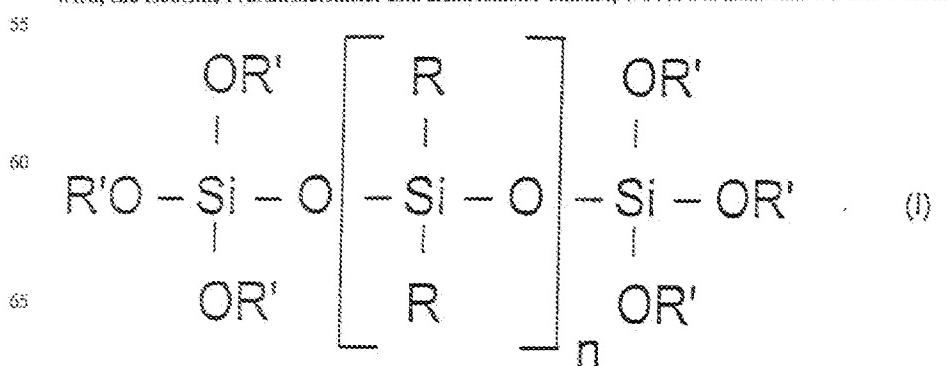
In der DE 37 38 916 A1 werden Molekularsieb-Formkörper aus Zeolithen beschrieben, bei welchen in erster Linie als Bindemittel Kieselgel verwendet wird, wobei die in diesem Kieselgel enthaltenen SiO₂-Teilchen eine spezifische Oberfläche nach BET von 150 m²/g - 400 m²/g aufweisen. Weiterhin werden Formmassen aus einer Mischung von Kieselgel mit einer Mischung von Ethylestern von Methylkiesel säuren beschrieben, wobei letztere in geringen Mengen dem Kieselgel zugesetzt sind. Den Formmassen sind Gleitmittel zugegeben, welche eine rheologische Feinabstimmung der verwendeten Formmassen-Rezeptur ermöglichen. Die Molekularsieb-Formkörper bestehen aus Zeolithen vom Y-Typ oder Mordenit-Typ. Die Molekularsieb-Formkörper werden durch Extrusion hergestellt, wobei zuerst die Formmasse gemischt und geknetet wird und anschließend in einem zweiten Schritt in den Extruder überführt wird. Die Calcination erfolgt bei 500°C bis 800°C.

Ausgesprochen nachteilig ist es bei den in der DE 37 38 916 A1 beschriebenen Molekularsieb-Formkörpern, daß diese in einem diskontinuierlichen Verfahren bei sehr hohen Temperaturen hergestellt werden. Hierdurch erhöhen sich die Herstellungskosten der Formkörper erheblich. Weiterhin ist es nachteilig, daß in der verwendeten Mischung von Kieselgel mit Ethylestern von Methylkiesel säuren das Kieselgel in kolloidaler Form vorliegt. Die Ausbildung einer kontinuierlichen Matrix ist daher nicht möglich. Der Feststoffbinder läßt sich schlecht verteilen im Vergleich zu dem in flüssiger Form vorliegenden Bindemittel. Schließlich werden teure Gleitmittel zugesetzt.

Zeolithische, durch Extrusion hergestellte Formkörper in Form von Wabenkörpern sind bis heute nicht kommerziell erhältlich.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, einen Formkörper auf Zeolith-Basis und ein Verfahren zu seiner Herstellung zur Verfügung zu stellen, die die bekannten Nachteile vermeiden und dabei insbesondere welches kostengünstig sind.

Diese Aufgabe wird erfahrungsgemäß dadurch gelöst, daß der Formkörper aus einer Reaktionsmischung hergestellt wird, die Zeolith, Plastifizierungsmittel und Bindemittel umfaßt, wobei das Bindemittel eine Verbindung der Formel (I)



umfaßt, in der

R jeweils unabhängig unsubstituiertes oder substituiertes Alkyl, Aryl, Alkenyl, Alkinyl, Alkoxy oder Phenoxy ist,
R' jeweils unabhängig unsubstituiertes oder substituiertes Alkyl, Aryl, Alkenyl oder Alkinyl ist, und
n eine Zahl von 1 bis 10, vorzugsweise 3 bis 6, bevorzugter 3 oder 4 ist,
und wobei der Zeolith Zeolith 3A, Zeolith 4A, Zeolith 5A oder Zeolith X oder eine beliebige Mischung der vorgenannten Zeolith-Typen umfaßt.

Vorzugsweise sind

R jeweils unabhängig unsubstituiertes oder substituiertes C₁- bis C₂₀, vorzugsweise C₁- bis C₁₀ und insbesondere C₁- bis C₅-Alkyl, C₆- bis C₂₀, vorzugsweise C₆- bis C₁₅ und insbesondere C₆- bis C₁₀-Aryl, C₂- bis C₂₀, vorzugsweise C₂- bis C₁₀ und insbesondere C₂-bis C₅-Alkenyl, C₂-bis C₂₀, vorzugsweise C₂- bis C₁₀ und insbesondere C₂-bis C₅-Alkinyl, C₁- bis C₂₀, vorzugsweise C₁- bis C₁₀ und insbesondere C₁-bis C₅-Alkoxy oder C₆- bis C₂₀, vorzugsweise C₆- bis C₁₅ und insbesondere C₆-bis C₁₀-Phenoxy, und

R' jeweils unabhängig unsubstituiertes oder substituiertes C₁- bis C₂₀, vorzugsweise C₁- bis C₁₀ und insbesondere C₁- bis C₅-Alkyl, C₆- bis C₂₀, vorzugsweise C₆- bis C₁₅ und insbesondere C₆- bis C₁₀-Aryl, C₂- bis C₂₀, vorzugsweise C₂- bis C₁₀ und insbesondere C₂-bis C₅-Alkenyl oder C₂-bis C₂₀, vorzugsweise C₂- bis C₁₀ und insbesondere C₂-bis C₅-Alkinyl.

Die Verbindung der Formel I liegt dabei je nach dem Wert von n als Monomer oder in Form eines langkettigen, gegebenenfalls verzweigten, Oligomers vor.

Die erfindungsgemäßen Formkörper weisen vorteilhafterweise ausgesprochen hohe Druckfestigkeiten von beispielsweise 20 N/mm² oder mehr auf, vorzugsweise 30 N/mm² oder mehr, bevorzugter 50 N/mm² oder mehr. Zur Bestimmung der Druckfestigkeit wurde eine Zug-/Druckprüfmaschine der Firma Zwick, Typ UP 1455 eingesetzt. Hierzu wurden vollzyklindrische Extrudate mit einem Probendurchmesser von 5 mm auf eine Probenlänge von 7 mm abgelängt. Für exakte und reproduzierbare Druckfestigkeitsmessungen muß auf die Planaparallelität der Stirnflächen der Extrudate geachtet werden. Die Messung erfolgt bei Raumtemperatur. Die Vorkraft beträgt 1 N. Die Versuche wurden mit einer Prüfgeschwindigkeit von 1 mm/min durchgeführt. Die Prüfkraft wirkt auf die Stirnflächen ein.

Die erfindungsgemäßen Formkörper sind mechanisch stark beanspruchbar und eignen sich daher für vielfältige Verwendungsmöglichkeiten. Weiterhin weisen die erfindungsgemäßen Formkörper Abriebfestigkeiten von mehr als 99% auf. Die Abriebfestigkeit wurde in Anlehnung an den amerikanischen Penny Abrasion Test (Mitchell W. J. et al., US-Patent 2 973 327, 1956) durchgeführt: 3 g vollzyklindrische zeolithische Pellets mit D = 5 mm und ¹/D = 1,5 wurden in ein verschließbares Kunststoffgefäß gegeben. In einer Retsch(Typ 3D)-Vibrations-Siebmaschine wurde der Behälter über 20 min einer Frequenz von 60 Schaleneinheiten ausgesetzt. Um erhöhte Abriebe und eine wirklichkeitsnahe Belastung zu simulieren, befindet sich im Kunststoffgefäß zusätzlich ein 1-Pfennig-Stück. Anschließend wird der anfallende Abrieb mit einem Sieb der Maschenweite 500 µm bei einer Frequenz von 20 SKE über einen Zeitraum von 2 min abgetrennt.

Ein Verstopfen oder Beschädigen von dem Formkörper nachgeschalteten Aggregaten oder Maschinen durch Abrieb, wie er insbesondere bei Festbettshüttungen auf Zeolith-Basis auftritt, tritt nicht auf. Dies macht die erfindungsgemäßen Formkörper besonders geeignet für den Langzeiteinsatz in technischen Vorrichtungen. Der hierdurch entfallende, bei Festbettshüttungen notwendige Wechsel des Zeolith-Materials verringert die Betriebskosten der Vorrichtungen, in welchen der erfindungsgemäße Formkörper verwendet wird. Zusätzlich ist durch die Verwendung der erfindungsgemäßen Formkörper ein deutlich geringerer und definierter Druckverlust erreichbar, welcher die Auslegung derselben für die jeweiligen Verwendungszwecke erheblich erleichtert.

Überraschenderweise hat es sich gezeigt, daß der erfindungsgemäße Formkörper optimalerweise bei Temperaturen unterhalb von 300°C, vorzugsweise in einem Temperaturbereich von etwa 180°C bis etwa 280°C, calciniert werden kann. Diese Temperatur liegt weitab von dem bisher üblichen im Stand der Technik beschriebenen Bereich. Hierdurch ist es möglich, die Herstellungskosten des erfindungsgemäßen Formkörpers drastisch abzusenken.

Die genannten Zeolithe sind ausgesprochen kostengünstig herzustellen und darüber hinaus vielseitig verwendbar, beispielsweise als Trocknungs- und Trennungsmittel von Gasen oder organischen Flüssigkeiten.

Vorzugsweise ist in dem Siloxan gemäß der Formel (I) n eine Zahl von 3 bis 4, wobei vorzugsweise der Anteil der Reste R und R' = Methyl größer ist als derjenige der Reste R und R' = Ethyl. Das Siloxan weist vorteilhaft einen sehr hohen Anteil an Methylgruppen auf. Unter Verwendung eines solchen Siloxans hergestellte Formkörper weisen optimale mechanische, sorptive und katalytische Eigenschaften auf.

Das in dem erfindungsgemäßen Formkörper verwendete Bindemittel der Formel (I) dient gleichzeitig als Gleitmittel. Die inneren und äußeren Gleitmittel, welche gemäß dem Stand der Technik zur Beeinflussung der rheologischen Eigenschaften der Formmasse zugegeben werden, erfordern nachteiligerweise im Herstellungsprozeß zur Erzielung einer gleichmäßigen Verteilung einen hohen Scherreibtrag und damit lange Knetzeiten, welche die Herstellungskosten der daraus hergestellten Formkörper in die Höhe treiben. Da erfindungsgemäße Reaktionsmischungen mit der Verbindung der Formel (I) ermöglchte Fließgrenzen und niedrige Einlaufdruckverluste im Herstellungsprozeß aufweisen, ist das Verformungsverhalten der Reaktionsmischung beachtlich verbessert und der Zusatz von weiteren Gleitmitteln ist nicht notwendig.

Die erfindungsgemäßen Formkörper weisen insbesondere in Form von Wabenstrukturen auf Grund der großen Oberfläche im Vergleich zu Festbettshüttungen aus Zeolith eine deutlich verbesserte Sorptionskinetik auf. So liegt die Zunahme an Wasser bei Messung der Sorptionskapazität in einem Klimaschrank bei T = 23°C und einer relativen Feuchte von 10% im Bereich von 13 Gew.-% bis mehr als 17 Gew.-%, bezogen auf den Formkörper, nach drei Stunden bei Verwendung eines Zeolithen vom Typ 4A.

Bisher wurde in der Fachwelt davon ausgegangen, daß Zeolithe nicht unter Verwendung von Siloxanen als Bindemittel, welche relativ teuer im Vergleich zu den verwendeten Zeolithen sind, herzustellen seien, da diese Formkörper als nur unwirtschaftlich herzustellen galten. Zeolithe werden bis heute kommerziell lediglich in Form von Festbettshüttungen verwendet.

Bevorzugt weist der erfindungsgemäße Formkörper ein Bindemittel mit einem SiO₂-Gehalt von etwa 50 Gew.-% oder

DE 198 26 209 A 1

mehr, bevorzugter etwa 60 Gew.-% oder mehr, bezogen auf das gesamte Bindemittel, auf. Bei solchen hohen SiO₂-Gehalten werden ausgesprochen hohe Druckfestigkeiten und Abriebfestigkeiten erhalten, welche die erfindungsgemäßen Formkörper für vielfältige technische Anwendungen verwendbar machen.

Vorzugsweise enthält das zur Herstellung des erfindungsgemäßen Formkörpers verwendete Bindemittel weniger als etwa 10 Gew.-% Lösemittel, bezogen auf das gesamte Bindemittel. Bevorzugter ist ein Lösemittelgehalt von weniger als 5 Gew.-% im Bindemittel, noch bevorzugter ist das Bindemittel sogar lösemittelfrei. Dies ermöglicht die Verarbeitung des Bindemittels ohne Berücksichtigung lösemittelspezifischer Sicherheitsvorschriften. Hierdurch werden die Herstellungskosten des erfindungsgemäßen Formkörpers weiter gesenkt.

Das Bindemittel umfasst weiterhin vorzugsweise Silikonharze. Insbesondere können als Silikonharze Methyldiphenyisilikonharz-Emulsionen verwendet werden. Durch den Zusatz von Silikonharzen lassen sich die Druckfestigkeitswerte gezielt einstellen.

Das Silikonharz ist vorzugsweise lösemittelfrei. Ein geringer Anteil an Lösemitteln bzw. deren Abwesenheit sowohl im Silikonharz als auch im Siloxan gemäß der Formel (I) führt nicht nur zu einer Erniedrigung der Produktionskosten auf Grund geringerer Anforderungen an die Sicherheitsvorkehrungen, sondern darüber hinaus wird auch eine Verformung der Formkörper im Trocknungsprozeß und im Calcinierungsschritt vermieden. Werden Bindemittel gemäß der Formel (I) mit Lösemittelgehalten größer als etwa 10 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Bindemittel, bzw. lösemittelhaltige Silikonharze verwendet, so führt die schnelle Verflüchtigung der Lösemittel im Trocknungsprozeß zu Blasen und Rißbildung auf der Wabenkörperoberfläche und zu einer Verformung der extrudierten Formkörper durch Verflüchtigung des in diesen noch enthaltenen Lösemittels, insbesondere darunter, daß bei Extrudaten nach Verlassen die Seitenflächen sich zum Zentrum hin absenken (Schwindung). Die erfindungsgemäßen Formkörper hingegen weisen eine ausgesprochen hohe Formstabilität bei der Trocknung und Calcinierung auf.

Das Silikonharz weist vorzugsweise eine Partikelgröße von etwa 1 µm bis etwa 10 µm auf. Solche Silikonharze lassen sich optimal mit den verwendeten Zeolithen und Plastifiziermitteln sowie weiteren Bindemitteln mischen und verarbeiten.

Die erfindungsgemäßen Formkörper weisen vorzugsweise eine Druckfestigkeit von etwa 20 N/mm² oder größer, bevorzugter etwa 30 N/mm² oder größer auf.

Die erfindungsgemäßen Formkörper weisen eine maximale Druckfestigkeit bei Calcinierung in einem Temperaturbereich von etwa 180°C bis etwa 280°C auf. Bevorzugt liegt die Calcinierungstemperatur in einem Bereich von etwa 200°C bis etwa 250°C, bevorzugter in einem Bereich von etwa 210°C bis etwa 235°C. In diesen Temperaturbereichen wird eine vollständige Vernetzung der Silikomatrix erreicht. Es bildet sich eine maximale Anzahl von kovalenten Brückenbindungen im Calcinierungsprozeß aus, an welche der Zeolith ebenfalls kovalent gebunden ist. Werden die Temperaturen auf oberhalb etwa 280°C erhöht, so setzt eine Abspaltung der Methygruppe aus dem Bindemittel ein, wodurch die gebildete Matrix geschwächt wird und die Druckfestigkeit der erfindungsgemäßen Formkörper abnimmt. Es bildet sich eine polyamorphe anorganische Schicht aus SiO₂. Bei Temperaturen unterhalb von 180°C findet hingegen eine Vernetzung des Bindemittels und Ausbildung von kovalenten Bindungen nur in geringem Umfang statt. Die Werte der Druckfestigkeit der erfindungsgemäßen Formkörper, welche innerhalb der vorgenannten Temperaturbereiche calciniert wurden, liegen weit oberhalb der Druckfestigkeitswerte der Formkörper, die bei Calcinierungstemperaturen außerhalb der angegebenen Temperaturbereiche hergestellt wurden. Im Vergleich zu Zeolithpellets, welche auf der Basis von Tonmaterialien wie Attapulgit oder aber methylierten Orthosilikaten als Bindemittel hergestellt werden, liegt die Druckfestigkeit um ein Vielfaches höher. Die erzielbaren hohen Druckfestigkeiten der erfindungsgemäßen Formkörper führen vorteilhafterweise dazu, daß die in der thermischen Weiterbehandlung der Formkörper zu beobachtende Schwindung und die durch diese ausgelösten Eigenspannungen der Extrudate ausgeglichen werden. Hierdurch werden Risse oder dergleichen in den erfindungsgemäßen Formkörpern vermieden. Es resultiert eine hervorragende Oberflächenqualität sowie hervorragende mechanische Eigenschaften der erfindungsgemäßen Formkörper.

Das Plastifiziermittel ist vorzugsweise ein Cellulose-Riher, ein Polysaccharid, ein Polyvinylalkohol, Stärke oder eine heiße Mischung der vorgenannten Materialien. Besonders bevorzugt ist als Plastifiziermittel Methylcellulose. Diese Plastifiziermittel sind in Wasser löslich. Weist die Liquidphase der Reaktionsmischung, bestehend aus Wasser und Plastifiziermittel, zur Herstellung der erfindungsgemäßen Formkörper nur geringe Anteile an Plastifiziermittel, insbesondere an Methylcellulose auf, so wird eine nur unzureichende Formstabilität nach Austritt des Extrudates aus dem Extruder erhalten. Bei einer Extrusion von quadratischen 400 Zellen/inch² (ca. 62 Zellen/cm²) Wabenkörpern gemäß der Erfindung ist ein Methylcellulosegehalt von etwa 10 Gew.-% oder mehr, bevorzugter etwa 15 Gew.-%, bezogen auf die zugesetzte Wassermenge, ausreichend. Bei Verwendung von Methylcellulose als Plastifiziermittel wird das Deformationsverhalten der Reaktionsmischung weiterhin positiv beeinflußt. Die Fließgrenze wird erhöht und der Einkaufsdruckverlust des Extrudates wird deutlich vermindert, man erhält ein formstables Extrudat. Hierdurch wird ein geringerer Druckabfall entlang der Düse erhalten, wodurch sich die Rückstaulänge im Extruder verringert. Als Folge ergibt sich ein geringerer Schureintrag in der Druckaufbauzone der Extruderschnecke. Es wird weniger Wärme dissipiert und eine Erwärmung der zeolithischen Formmasse wird vermieden.

Die Reaktionsmischung umfasst vorzugsweise weiterhin als Gleitmittel Wachsemulsionen und/oder Fettsäureemulsionen. Mit diesen kann eine rheologische Feinabstimmung der erfindungsgemäßen Formkörper vorgenommen werden. Eine solche kann jedoch auch alleine durch die Zugabe einer Verbindung der Formel (I) erhalten werden. Da die Gleitmittel relativ teuer sind, können bei Verzicht auf diese die Herstellungskosten der erfindungsgemäßen Formkörper weiter gesenkt werden.

Die zur Herstellung der erfindungsgemäßen Formkörper verwendete Reaktionsmischung enthält bevorzugt das Bindemittel in einem Anteil von etwa 1 bis etwa 35 Gew.-%, Zeolith in einem Anteil von etwa 40 bis etwa 90 Gew.-% und das Plastifiziermittel in einem Anteil von etwa 5 bis etwa 40 Gew.-%, jeweils bezogen auf die gesamte Reaktionsmischung. Bei Verwendung derartiger Reaktionsmischungen zur Herstellung des erfindungsgemäßen Formkörpers werden Formkörper mit hervorragenden sorptiven, katalytischen und mechanischen Eigenschaften erhalten. Vorzugsweise ist die Verbindung der Formel (I) in einem Anteil von etwa 2 bis etwa 25 Gew.-%, bevorzugter etwa 5 bis etwa 20 Gew.-%, bezo-

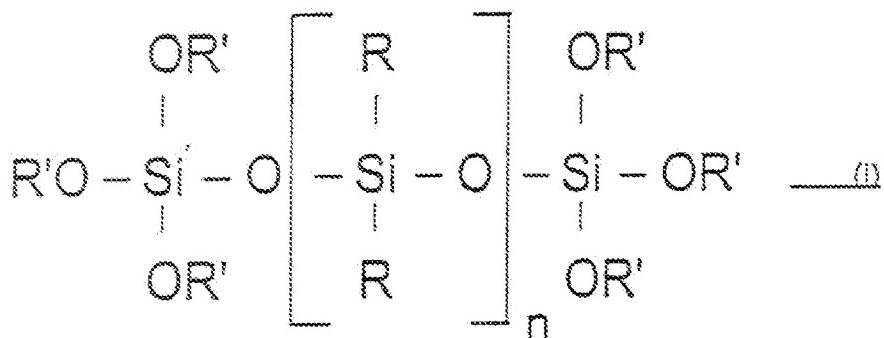
DE 198 26 209 A 1

gen auf die Reaktionsmischung, in der Reaktionsmischung vorhanden. Die die Verbindung der Formel (I) enthaltende Reaktionsmischung weist bei diesen Mengen ein optimales Deformationsverhalten während der Formgebung auf. Die erfundungsgemäßen Formkörper erreichen in diesem Bereich maximale Druckfestigkeitswerte.

Das Bindemittel besteht vorzugsweise aus einer Verbindung der Formel (I). Durch Verzicht auf weitere Bindemittel als auch Gleitmittel werden die Herstellungskosten des erfundungsgemäßen Formkörpers gesenkt. Weiterhin weisen die ausschließlich mit einer Verbindung der Formel (I) hergestellten erfundungsgemäßen Formkörper ausgezeichnete sorptive und katalytische Eigenschaften und mechanische Festigkeiten auf. Durch die hervorragenden Deformationseigenschaften der Reaktionsmischung während dem Formgebungsprozeß werden geringe Druckverluste entlang des Wabenwerkzeugs gemessen (47 bar bei $m = 4 \text{ kg/h}$).

Vorzugsweise hat der erfundungsgemäße Formkörper die Form eines Wabenkörpers. Wabenkörper mit hoher Zeldichte weisen eine extrem große Oberfläche im Vergleich zu anderen Formkörpern, beispielsweise in Form von Platten auf, wodurch die katalytischen und adsorptiven Eigenschaften, insbesondere die Kinetik der Adsorption, der erfundungsgemäßen Formkörper drastisch verbessert sind. Selbstverständlich kann der erfundungsgemäße Formkörper auch in Form von Röhrchen, Zylindern, Kugeln, Tabletten, Ringen, Platten oder dergleichen hergestellt werden.

Die Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zur Herstellung eines Formkörpers erhalten aus einer Reaktionsmischung, die Zeolith, Plastifiziermittel und Bindemittel mit der Formel (I)



umfaßt, in der

R jeweils unabhängig unsubstituiertes oder substituiertes Alkyl, Aryl, Alkenyl, Alkinyl, Alkoxy oder Phenoxy ist,

R' jeweils unabhängig unsubstituiertes oder substituiertes Alkyl, Aryl, Alkenyl oder Alkinyl ist, und

n eine Zahl von 1 bis 10, vorzugsweise 3 bis 6, bevorzugter 3 oder 4 ist,

wobei der Zeolith Zeolith 3A, Zeolith 4A, Zeolith 5A oder Zeolith X oder eine beliebige Mischung der vorgenannten Zeolith-Typen umfaßt und die Verbindung der Formel I je nach dem Wert von n als Monomer oder in Form eines langkettigen, gegebenenfalls verzweigten, Oligomers vorliegt,

wobei in diesem Verfahren

- in einem ersten Schritt eine Reaktionsmischung aus Zeolith, Plastifiziermittel und Bindemittel hergestellt wird;
- in einem zweiten Schritt diese Reaktionsmischung extrudiert wird; und
- in einem dritten Schritt das Extrudat bei einer Temperatur in einem Bereich von etwa 180°C bis etwa 280°C calciniert wird.

Vorzugsweise sind

R jeweils unabhängig unsubstituiertes oder substituiertes C₁- bis C₂₀-, vorzugsweise C₁- bis C₁₀- und insbesondere C₁- bis C₅-Alkyl, C₆- bis C₂₀-, vorzugsweise C₆- bis C₁₅- und insbesondere C₆- bis C₁₀-Aryl, C₂- bis C₂₀-, vorzugsweise C₂- bis C₁₀- und insbesondere C₂- bis C₅-Alkenyl, C₂-bis C₂₀-, vorzugsweise C₂- bis C₁₀- und insbesondere C₂-bis C₅-Alkinyl, C₁- bis C₂₀-, vorzugsweise C₁- bis C₁₀- und insbesondere C₁-bis C₅-Alkoxy oder C₆- bis C₂₀-, vorzugsweise C₆- bis C₁₅- und insbesondere C₆- bis C₁₀-Phenoxy, insbesondere Phenoxy, und

R' jeweils unabhängig unsubstituiertes oder substituiertes C₁- bis C₂₀-, vorzugsweise C₁- bis C₁₀- und insbesondere C₁- bis C₅-Alkyl, C₆- bis C₂₀-, vorzugsweise C₆- bis C₁₅- und insbesondere C₆- bis C₁₀-Aryl, C₂- bis C₂₀-, vorzugsweise C₂- bis C₁₀- und insbesondere C₂-bis C₅-Alkenyl oder C₂-bis C₂₀-, vorzugsweise C₂-bis C₁₀- und insbesondere C₂-bis C₅-Alkinyl.

Der wesentliche Vorteil des erfundungsgemäßen Verfahrens liegt darin, daß die Calcination bei Temperaturen in einem Bereich von etwa 180°C bis etwa 280°C durchgeführt wird.

Sowohl kommerziell erhältliche Festbettsschüttungen aus Zeolith als auch im Stand der Technik beschriebene Formkörper werden bei Temperaturen von mindestens 400°C oder mehr, in aller Regel bei Temperaturen zwischen 500°C und 700°C, calciniert. Diese hohen Temperaturen bedingen einen sehr hohen Energieverbrauch bei der Herstellung der Schüttungen bzw. Formkörper. Durch Vermeidung dieser hohen Temperaturen bei dem erfundungsgemäßen Verfahren können die Herstellungskosten der Formkörper drastisch gesenkt werden.

Weiterhin weisen die in diesem Temperaturbereich calcinierten Formkörper hervorragende mechanische und sorptive Eigenschaften auf.

Die Extrusion kann sowohl in einem Ein- oder Zwei-Schnecken-Extruder als auch in einem Kolbenextruder vorgenommen werden.

Vorzugsweise wird der erste und zweite Schritt des erfundungsgemäßen Verfahrens kontinuierlich durchgeführt. Diese kontinuierliche Durchführung, d. h. die Compoundierung (Aufbereitung) der einzelnen Rezepturkomponenten und die Ausformung der Formmasse geschieht in einem Schritt, kann beispielsweise mit einem gleichzeitig drehenden Zwei-

DE 198 26 209 A 1

- Schnecken-Extruder vorgenommen werden. Der gleichzeitig drehende, dichtkämmende Zweischneckenextruder fungiert bei diesem Konzept simultan als Mischaggregat und Druckgenerator für das Strangpressen der Wabenextrudate. Die einzelnen Komponenten der Reaktionsmischung werden im Falle von in Pulverform vorliegenden Komponenten (Plastifiziermittel und Zeolith) über gravimetrische Dosierungen zugespeist, die Flüssigkeiten (Wasser und Bindemittel) über Membran- bzw. Kolbenpumpen. Die kontinuierliche Herstellung der Formkörper gemäß dem erfundungsgemäßen Verfahren erhöht die Wirtschaftlichkeit des gesamten Verfahrens erheblich. Hierdurch wird vermieden, daß die geknetete Reaktionsmischung in einem zusätzlichen Schritt in einen Extruder überführt werden muß. Dieser Schritt ist aufwendig und kann unter Umständen zur Verunreinigung der gekneteten Reaktionsmischung führen und zu Veränderungen der rheologischen Eigenschaften der Mischung nach dem Kneten führen (Lagerzeit).
- Der dritte Schritt des erfundungsgemäßen Verfahrens wird bevorzugt bei einer Temperatur in einem Bereich von etwa 200°C bis etwa 250°C durchgeführt. Wird die Calcination in diesem Temperaturbereich durchgeführt, so werden Druckfestigkeiten der Formkörper erhalten, welche deutlich höher sind als bei Calcination außerhalb dieses Temperaturbereiches. Auch die scriptiven und katalytischen Eigenschaften der hergestellten Formkörper weisen in diesem Bereich optimale Werte auf.
- Selbstverständlich kann zwischen dem zweiten und dritten Schritt des erfundungsgemäßen Verfahrens eine zusätzliche Trocknung der Extrudate vorgenommen werden.
- Die Erfundung betrifft weiterhin die Verwendung der erfundungsgemäßen Formkörper zur Trocknung, Konditionierung, Reinigung und Trennung von Gasen, Flüssigkeiten und Dämpfen. Die Regenerierung der solchermaßen verwendeten Formkörper kann entweder durch Druckwechselverfahren, Wärmebehandlung oder Reinigung mit Lösungsmitteln und anschließender Trocknung erfolgen.
- Die erfundungsgemäßen zeolithischen Formkörper können beispielsweise mit einem Rotor-Absorber als zweite Stufe zur Entfernung der Resfeuchte verwendet werden.
- Ebenfalls können die zeolithischen Formkörper zur Trocknung von Preßluft verwendet werden. Die mit der Preßluft in das Druckluftsystem eintretende Feuchtigkeit kondensiert bei Kompression-/Dekompression und kann durch anschließende Korrosion die Funktion des Systems beeinträchtigen. So kann durch den Einbau des erfundungsgemäßen zeolithischen Formkörpers als Adsorbens das Wasser aus Bremsluftsystemen, pneumatischen Anrieben und Steuerungen entfernt und damit Korrosion unterdrückt werden.
- Weiterhin kann der erfundungsgemäße Formkörper in der Kältemittelrohrleitung in PCKW-freien Kühlaggregaten verwendet werden. In diesem Fall ist keine Regeneration des erfundungsgemäßen Formkörpers notwendig, da dessen Kapazität zehn bis fünfzehn Jahre beträgt. Beim Schließen eines Kältemittelsystems während der Montage kommt es regelmäßig zum Eintrag von Feuchtigkeit. Durch die Verwendung des erfundungsgemäßen Formkörpers zur Trocknung des Kältemittels werden die dadurch entstehenden Nachteile vermieden.
- Die Trocknung und damit Wiedernutzbarmachung von gebrauchtem Kältemittel kann mit Hilfe des erfundungsgemäßen Formkörpers als Adsorber erfolgen. Die Regeneration des Adsorbens wird durch eine Wärmebehandlung erreicht.
- Diese erfundungsgemäßen Formkörper können auch zur Entschwefelung (Geruchsunterdrückung) von flüssigen Kohlenwasserstoffen als Sprühdosentreibgas (z. B. Butan) benutzt werden. Eine Regeneration kommt hier nicht in Frage.
- Eine weitere Anwendung der erfundungsgemäßen Formkörper ist in Luftzerlegungsanlagen zu sehen, in denen Stickstoff adsorbiert und dadurch eine Sauerstoffanreicherung z. B. der Atemluft stattfindet. Die Regeneration kann thermisch erfolgen.
- Des weiteren kann der erfundungsgemäße Formkörper auch in Klimaanlagen verwendet werden. Hierbei werden die Adsorptions- bzw. Verdampfungskalorien ausgenutzt, um Wärme zu erzeugen bzw. um zu kühlen.
- Schließlich läßt sich der erfundungsgemäße Formkörper als Ionenaustrauscher in Wasserenthärtungsanlagen einsetzen, bei denen der gewünschte Effekt durch einen Calcium-Natrium-Tausch erzielt wird.
- Diese und weitere Vorteile der vorliegenden Erfundung werden im weiteren anhand der Beispiele und Abbildungen dargestellt.
- Die Abbildungen zeigen im einzelnen:
- Fig. 1 Einfluß von Methyisiloxan auf die rheologischen Kenngrößen Fließgrenze und Einlaufdruckverlust;
 - Fig. 2 Druckfestigkeiten der erfundungsgemäßen Formkörper, hergestellt aus Zeolith NaX;
 - Fig. 3 Schwindung von Wabenextrudaten aus Zeolith NaX während der Trocknung bei unterschiedlichen Mikrowellenleistungen;
 - Fig. 4 Adsorptionsverhalten von Pellets, hergesetzt aus Zeolith NaX;
 - Fig. 5 Druckfestigkeiten der erfundungsgemäßen Formkörper, hergestellt aus Zeolith 4A;
 - Fig. 6 Adsorptionsverhalten von Pellets, hergesetzt aus Zeolith 4A;
 - Fig. 7 Adsorptionsverhalten von Wabenextrudaten, hergestellt aus Zeolith 4A;
 - Fig. 8 Schneckenkonzept für eine kontinuierliche Durchführung des Verfahrens.
- In den folgenden Beispielen wird Methylcellulose MC 12000 (Firma Aquafon) als Plastifiziermittel verwendet. Weiterer Bestandteil der Reaktionsmischung ist Wasser.
- Als Bindemittel wird Methylsiloxanether MSH 100 (Firma Wacker, vertrieben unter der Bezeichnung SILREES®) verwendet. SILREES MSH 100 ist der Methylester eines Gemisches verschiedener oligomerer Methylketosäuren und reagiert unter Hydrolyse und Kondensation zu einem harten Siliconharz. Dieser Methyisiloxanether entspricht der Formel (I) mit n gleich 3 bis 4, wobei die Reste R überwiegend Methylester sind. Das Molekulargewicht beträgt etwa 480 g/mol bis etwa 600 g/mol. Der Lösemittelanteil des in den Beispielen verwendeten Methylsiloxanethers MSH 100 beträgt maximal 1,7%, jedoch kann dieser Methylsiloxanether auch lösemittelfrei von der Firma Wacker bezogen werden. Bei Verwendung von MSH 100 als Bindemittel ist der Zusatz von Siliconharzen nicht notwendig.
- In Fig. 1 ist der Einfluß des Methylsiloxanethers MSH 100 auf die rheologischen Kenngrößen Fließgrenze und Einlaufdruckverlust der Reaktionsmischung wiedergegeben. Reaktionsmischungen ohne Methylsiloxanether weisen eine hohe Fließgrenze und einen außerordentlich hohen Druckverlust im Eingangsbereich des Extruders auf. Durch Beimischung des Methylsiloxanethers MSH 100 verbessert sich das Deformationsverhalten der Reaktionsmischung entschei-

DE 198 26 209 A 1

dend. Bei einem Gehalt von etwa 15 Gew.-% Methylsiloxanether MSE 100, bezogen auf die zugegebene Zeolithmenge, werden reduzierte Werte sowohl für die Fließgrenze als auch für den Hinaufdruckverlust erhalten. MSE 100 ist damit ein hervorragendes Gleitmittel und die Reaktionsmischung bedarf keines weiteren Zusatzes an sonstigen Gleitmitteln. Weiterhin vernetzt Methylsiloxanether MSE 100 vorteilhafterweise während der Compoundierung und der Formgebung nicht. Erst im Calcinierungsschritt findet eine Vernetzung statt.

Eine beispielhafte allgemeine Reaktionsmischung für die Herstellung des erfundungsgemäßen Formkörpers aus einem Zeolith-X-Typ beinhaltet 200 g eines Zeolith-X-Typs, wobei dieser 10 Gew.-% Wasser enthält, 10 bis 40 g Methylcellulose MC 12000, bevorzugt 25 g, Methylsiloxanether MSE 100 10 bis 90 g, bevorzugt 20 g, und 100 bis 250 g Wasser, bevorzugt 170 g. Wird ein Zeolith-X-Typ mit einem geringeren bzw. höheren Wassergehalt verwendet, so muß entsprechend mehr oder weniger Wasser zugeführt werden. Die zugegebene Wassermenge hängt vom Beladungsgrad des verwendeten Zeolithpulvers ab.

Eine allgemeine beispielhafte Reaktionsmischung für die Herstellung von erfundungsgemäßen Formkörpern aus einem Zeolithen des A-Typs beinhaltet 200 g Zeolith vom A-Typ, Methylcellulose MC 12000 in einem Anteil von 10 bis 40 g, bevorzugt 25 g, Methylsiloxanether MSE 100 in einem Anteil von 10 bis 80 g und einen Wasseranteil von 70 bis 200 g, bevorzugt 100 g, bei Verwendung von Zeolithpulver mit einer Wasserbeladung im Bereich von 18 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse des Zeolithen.

Zur Bestimmung der Druckfestigkeit wurde eine Zug/Druckprüfmaschine der Firma Zwick, Typ UP 1455 eingesetzt. Hierzu wurden volzkylindrische Extrudate mit einem Probendurchmesser von 5 mm auf eine Probenlänge von 7 mm abgelängt. Für exakte und reproduzierbare Druckfestigkeitsmessungen muß auf die Plumparallellität der Stirnflächen der Extrudate geachtet werden. Die Messung erfolgt bei Raumtemperatur. Die Verkraft beträgt 1 N. Die Versuche wurden mit einer Prüfgeschwindigkeit von 1 mm/min durchgeführt. Die Prüfkraft wirkt auf die Stirnflächen ein.

Beispiel 1

Es wurde ein Formkörper aus einer Reaktionsmischung bestehend aus Zeolith NaX in einer Menge von 200 g, Methylcellulose MC 12000 in einer Menge von 25 g, Methylsiloxanether MSE 100 in einer Menge von 63 g MSE und Wasser in einem Anteil von 160 g hergestellt. Die Compoundierung und Formgebung zu einem Wabenkörper erfolgte in einem Zwei-Schnecken-Extruder ZSK 30 der Fa. Werner & Pfeiderer bei einer Drehzahl von 50 U/min, wobei die Zylinderschüsse des Extruders eine Temperatur von 15°C aufweisen. Bei der Verarbeitung muß auf eine ausreichende Kühlung der Zylinderschüsse geachtet werden, da Methylcellulose bei Temperaturen größer 40°C thermogeliert und teilweise ihr Wasserabbindvermögen verliert. Der solchermaßen hergestellte Formkörper wurde ohne vorhergehende Trocknung bei einer Temperatur von 225°C für 60 min. calciniert. Er wies eine Druckfestigkeit von etwa 46,7 N/mm² auf.

In Fig. 2 ist der Verlauf der Druckfestigkeit in Abhängigkeit von der Calcinierungstemperatur gezeigt. Zum Vergleich wird die Abhängigkeit der Druckfestigkeit von der Calcinierungstemperatur bei einem Formkörper angegeben, welcher anstatt Methylsiloxanether MSE 100 Atapsulgit, ein Bindemittel auf Tonbasis bzw. Tetramethylorthosilikat (TMOS) enthält, gemessen. Ferner wird der Einfluß einer erhöhten Menge an Methylsiloxanether MSE 100 (35 g) bei ansonsten gleicher Rezeptur auf die Druckfestigkeit wiedergegeben. Wie Fig. 2 entnommen werden kann, weist die Druckfestigkeit in einem Bereich von 200 bis 225°C ein Druckfestigkeitsmaximum auf. Im gesamten untersuchten Temperaturbereich liegen die Druckfestigkeiten des Formkörpers deutlich höher als diejenigen des unter Verwendung von Atapsulgit bzw. TMOS hergestellten Formkörpers. Im Druckfestigkeitsmaximum des Formkörpers übertrifft die Druckfestigkeit des erfundungsgemäß hergestellten Formkörpers diejenige des Formkörpers auf Basis des Tonbindemittels bzw. TMOS um ein Vielfaches. Bei Verwendung des Methylsiloxanethers MSE 100 im Vergleich mit Bindemitteln auf Tonbasis bzw. TMOS können demnach deutlich höhere und ausgezeichnete Festigkeitswerte bei gleichzeitig geringerem Bindemittelanteil erzielt werden. Hierdurch läßt sich der Anteil an adsorptiv aktivem Zeolith im Formkörper erhöhen und damit die adsorptiven Eigenschaften der Formkörper erhöhen.

Fig. 3 zeigt die Abhängigkeit der Längenänderung ($(L_0 - L_n)/L_0$) des gemäß Beispiel 1 hergestellten Wabenkörpers in Prozent in Abhängigkeit von der Zeit bei verschiedenen Mikrowellenleistungen. Es wurden hierbei zwei gemäß Beispiel 1 hergestellte Wabenkörper 1 und 2 an zwei unterschiedlichen Meßpunkten 1 und 2, welche zueinander um 90° gedreht sind, vermessen (Bezeichnung: Wabenkörper 1, gemessen an Meßstelle 1 : 1/1, Wabenkörper 1, gemessen an Meßstelle 2 : 1/2 usw.). Die Längenänderung ist ein Maß für die Schwindung und die damit induzierten Eigenspannungen im Wabenkörper. Die untersuchten extrudierten Wabenkörper weisen eine Zeldichte von 400 Zellen/inch² (etwa 62 Zellen/cm²) und einen quadratischen Querschnitt mit einer Kantenlänge von 40 mm auf. Bei einer Mikrowellenleistung von 450 Watt wird nach etwa 25 min. keine weitere Längenänderung mehr beobachtet. Die Längenänderung beträgt maximal etwa 1,7%. Bei einer Mikrowellenleistung von 900 Watt hingegen ist eine Längenänderung schon nach 12 min nicht mehr nachweisbar, der maximale Wert für die Längenänderung beträgt ebenfalls etwa 1,7%. Diese Ergebnisse zeigen, daß der Formkörper nur einer minimalen Schwindung während dem Trocknungsschritt und der Calcination unterliegen. Die durch die Schwindung hervorgerufenen Eigenspannungen werden durch die ausgezeichneten mechanischen Druckfestigkeiten ausgeglichen. Der Formkörper weist eine glatte, rissfreie Oberfläche auf.

Der hergestellte Formkörper (NaX-Peleis) wurde adsorptiv in der Weise charakterisiert, daß er einer relativen Feuchte von 50% und einer definierten Temperatur von 23°C im Klimaschränk ausgesetzt wurde. Die Wasseraufnahme des zeolithischen Formkörpers wurde über die Gewichtszunahme desselben gemessen. Hierdurch sind Aussagen über die Sorptionskapazität und die Sorptionskinetik des extrudierten Formkörpers möglich. Der Formkörper wurde zuerst bei einer Temperatur von 210°C über einen Zeitraum von 2300 min aktiviert und anschließend die Messung durchgeführt. Wie in Fig. 4 deutlich zu sehen ist, weist der Formkörper eine Beladung mit Wasser von etwa 18 Gew.-%, bezogen auf die Masse des Formkörpers, auf. Ein unter Verwendung von 63 g Methylsiloxanether MSE 100 bei ansonsten gleicher Rezeptur und Verfahren hergestellter Formkörper weist eine Beladung mit etwa 20 Gew.-% Wasser auf. Bei beiden Rezepturen wird nach etwa 7,5 Stunden das Beladungsmaximum erreicht.

Beispiel 2

Es wurde ein Formkörper in Form von Wabenkörpern und Pellets unter Verwendung von 200 g Zeolith A mit einer Wasserbeladung von 5 Gew.-%, bezogen auf das Zeolitpulver, 25 g Methylcellulose MC 12000, 35 g Methylsiloxanether MSE 100 und 100 g Wasser hergestellt. Diese Reaktionsmischung wurde in einem Zwei-Schnecken-Extruder wie in Beispiel 1 beschrieben bei einer Temperatur von 14°C strangverpreßt. Anschließend wurde der Formkörper im Falle der Herstellung von Wabenkörpern bei 200°C für 60 min., im Falle der Herstellung von Pellets bei 100°C, 200°C, 250°C, 300°C, 350°C und 400°C calciniert. Es wurden Wabenkörper mit 400 Zellen/inch² (etwa 62 Zellen/cm²) hergestellt.

Wie aus Fig. 5 ersichtlich, weist der solchermaßen hergestellte Formkörper (Pellet oder Wabenkörper) ein Druckfestigkeitsmaximum in einem Bereich zwischen 200 und 225°C auf. Seine maximale Druckfestigkeit beträgt etwa 43 N/mm² bei 210°C.

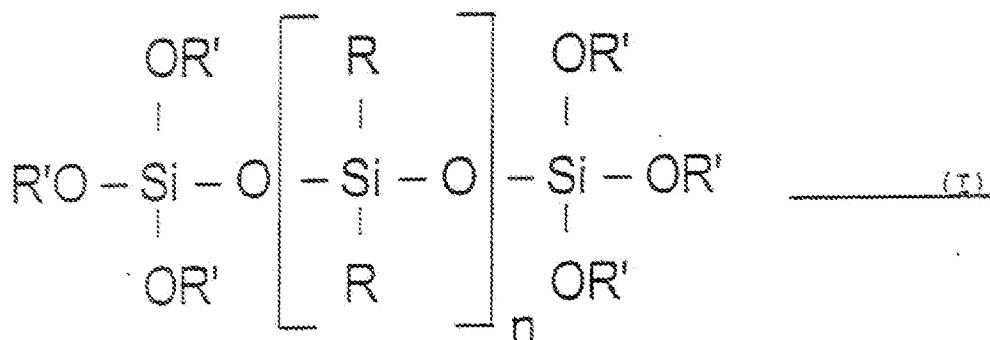
Das Adsorptionsverhalten der erhaltenen Pellets ist in Fig. 6 gezeigt. Die Messungen wurden bei einer Temperatur von 23°C und einer relativen Feuchte von 50% durchgeführt. Es wurden verschiedene Adsorptionskurven bei unterschiedlichen Calcinierungstemperaturen der Pellets aufgenommen. Die Aktivierung erfolgte bei 200°C und einer 60minütigen Aktivierungsduer. Wie aus Fig. 6 ersichtlich, weisen die unterschiedlich calcinierten Proben nach etwa 50 Stunden einen maximalen Wert der Beladung mit Wasser auf. Im Fall einer Calcinierung bei 400°C beträgt die Beladung maximal etwa 15 Gew.-% Wasser, bezogen auf die Gesamtmasse des Formkörpers. Allerdings weisen bei solchen Temperaturen calcinierte Formkörper relativ schlechte mechanische Eigenschaften, insbesondere Druckfestigkeitswerte, auf. Bei 250°C calcinierte Proben weisen eine Beladung mit Wasser im Bereich von etwa 13 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse des Formkörpers, auf.

Fig. 7 zeigt das Adsorptionsverhalten des gemäß Beispiel 2 hergestellten Wabenkörpers. Bereits nach 3 Stunden ist das Maximum der Beladung des zeolithischen Wabenkörpers mit Wasser erreicht. Die Beladung beträgt, in Abhängigkeit von den Aktivierungsparametern (zwischen einmaliger Aktivierung für 18 Stunden bei 180°C bis zur vielfältigen Aktivierung zwischen 180°C bis 240°C über 18 und 24 Stunden) zwischen etwa 14 und etwa 17 Gew.-% Wasser, bezogen auf die Gesamtmasse des Formkörpers. Im Vergleich zur Fig. 6 zeigt sich, daß das wabenförmige Extrudat auf Grund seiner größeren Oberfläche eine im Vergleich zu den Pellets deutlich verbesserte Kinetik aufweist.

Fig. 8 zeigt ein beispielhaftes Schneckenkonzept für das kontinuierliche erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von zeolithischen Formkörpern (KR: Knetblock, SME: Schneckenmischelement). Unter Verwendung eines derartigen Schneckenkonzepts sind die zeolithischen Formkörper kostengünstig und einfach herstellbar, da die Herstellung der Reaktionsmischung, welche in aller Regel durch Kneten der Mischung erfolgt, und die Extrusion dieser Reaktionsmischung kontinuierlich durchgeführt werden.

Patentansprüche

35 1. Formkörper, erhalten aus einer Reaktionsmischung, umfassend Zeolith, Plastifiziermittel und Bindemittel, dadurch gekennzeichnet, daß das Bindemittel eine Verbindung der Formel (I)



50 umfaßt, in der
 R jeweils unabhängig unsubstituiertes oder substituiertes Alkyl, Aryl, Alkenyl, Alkinyl, Alkoxy oder Phenoxy ist,
 R' jeweils unabhängig unsubstituiertes oder substituiertes Alkyl, Aryl, Alkenyl oder Alkinyl ist, und
 n eine Zahl von 1 bis 10 ist,
 55 wobei der Zeolith Zeolith 3A, Zeolith 4A, Zeolith 5A oder Zeolith X oder eine beliebige Mischung der vorgenannten Zeolith-Typen umfaßt.

2. Formkörper nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Bindemittel einen SiO₂-Gehalt von etwa 50 Gew.-% oder mehr, bevorzugt etwa 60 Gew.-% oder mehr, bezogen auf das gesamte Bindemittel, aufweist.
 3. Formkörper nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Bindemittel weniger als etwa 10 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Bindemittel, an Lösemittel enthält.
 4. Formkörper nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Bindemittel Silikonharze umfaßt.
 5. Formkörper nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Silikonharz lösemittelfrei ist.
 6. Formkörper nach Anspruch 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Silikonharz eine Partikelgröße von etwa 1 µm bis etwa 10 µm aufweist.
 7. Formkörper nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Formkörper eine Druckfestigkeit von etwa 20 N/mm² oder größer, bevorzugt etwa 30 N/mm² oder größer, aufweist.
 8. Formkörper nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß er bei einer Temperatur in einem

DE 198 26 209 A 1

Bereich von etwa 180°C bis etwa 280°C hergestellt worden ist.

9. Formkörper nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß das Plastifiziermittel Cellulose-Ether, Polysaccharid, Polyvinylalkohol, Stärke oder eine beliebige Mischung der vorgenannten Verbindungen umfaßt.

10. Formkörper nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß das Plastifiziermittel Methylcellulose umfaßt. 5

11. Formkörper nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktionsmischung als Gleitmittel Wachsemulsionen und/oder Fettäuremischungen umfaßt.

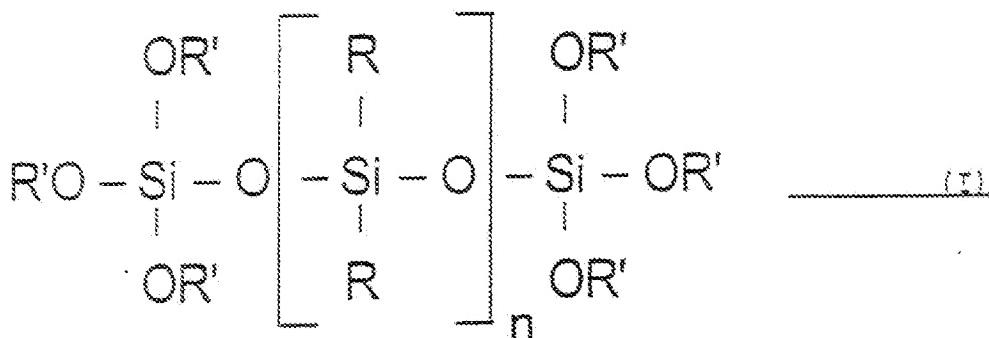
12. Formkörper nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß das Bindemittel in einem Anteil von etwa 1 bis etwa 35 Gew.-%, der Zeolith in einem Anteil von etwa 40 bis etwa 90 Gew.-% und das Plastifiziermittel in einem Anteil von etwa 5 bis etwa 40 Gew.-%, jeweils bezogen auf die gesamte Reaktionsmischung, in der Reaktionsmischung enthalten sind. 10

13. Formkörper nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindung der Formel (I) in einem Anteil von etwa 2 bis etwa 25 Gew.-%, bevorzugt etwa 5 bis etwa 20 Gew.-%, bezogen auf die Reaktionsmischung, in der Reaktionsmischung vorliegt.

14. Formkörper nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß das Bindemittel aus der Verbindung der Formel (I) besteht. 15

15. Formkörper nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß er ein Wabenkörper ist.

16. Verfahren zur Herstellung eines Formkörpers aus einer Reaktionsmischung, umfassend Zeolith, Plastifiziermittel und Bindemittel der Formel (I). 20



in der

R jeweils unabhängig unsubstituiertes oder substituiertes Alky, Aryl, Alkenyl, Alkinyl, Alkoxy oder Phenoxy ist, R' jeweils unabhängig unsubstituiertes oder substituiertes Alky, Aryl, Alkenyl oder Alkinyl ist, und 35

n eine Zahl von 1 bis 10 ist,

wobei der Zeolith Zeolith 3A, Zeolith 4A, Zeolith 5A oder Zeolith X oder eine beliebige Mischung der vorgenannten Zeolith-Typen umfaßt,

wobei das Verfahren folgende Schritte umfaßt:

... in einem ersten Schritt die Herstellung einer Reaktionsmischung aus Zeolith, Plastifiziermittel und Bindemittel;

... in einem zweiten Schritt die Extrusion dieser Reaktionsmischung; und

... in einem dritten Schritt das Calcinieren des Extrudates bei einer Temperatur in einem Bereich von etwa 180°C bis etwa 280°C. 40

17. Verfahren nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß der erste und zweite Schritt kontinuierlich durchgeführt werden. 45

18. Verfahren nach einem der Ansprüche 16 oder 17, dadurch gekennzeichnet, daß der dritte Schritt bei einer Temperatur in einem Bereich von etwa 200°C bis etwa 250°C durchgeführt wird.

19. Verwendung eines Formkörpers nach einem der Ansprüche 1 bis 15 zur Trocknung von Gasen, wobei der beladene Formkörper vorzugsweise entweder durch eine Wärmebehandlung oder durch ein Druckwechselverfahren regeneriert wird. 50

20. Verwendung eines Formkörpers nach einem der Ansprüche 1 bis 15 zur Trocknung von Flüssigkeiten und Dämpfen, wobei der beladene Formkörper thermisch regeneriert werden kann, insbesondere bei der Aufbereitung von Kältemitteln, oder in nicht in regenerativer Betriebsweise eingesetzt wird, insbesondere bei der Trocknung vom Kältemittel in geschlossenem Kreislauf. 55

21. Verwendung eines Formkörpers nach einem der Ansprüche 1 bis 15 zur Entschwefelung von Gasen, insbesondere von Treibmitteln für Sprühdosen, vorzugsweise Butan, wobei die schwefelhaltige Verbindung vorzugsweise durch den Formkörper adsorbiert wird.

22. Verwendung eines Formkörpers nach einem der Ansprüche 1 bis 15 als Stickstoffadsorber in einer Luftreinigungsanlage, insbesondere zur Erzeugung sauerstoffreicherer Atemluft. 60

23. Verwendung eines Formkörpers nach einem der Ansprüche 1 bis 15 in Kläranlagen als Adsorber/Desorber, wobei die Adsorptions- und Verdampfungsenthalpien insbesondere zum Wärmen und Kühlen benutzt werden.

24. Verwendung eines Formkörpers nach einem der Ansprüche 1 bis 15 in Wasserenthärtungsanlagen die nach dem Prinzip des Calcium-Natrium-Ionenaustrausch arbeiten, wobei der Ionenaustausch insbesondere im Formkörper 65

stammt.

Hierzu 8 Seite(n) Zeichnungen

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

FIG. 1

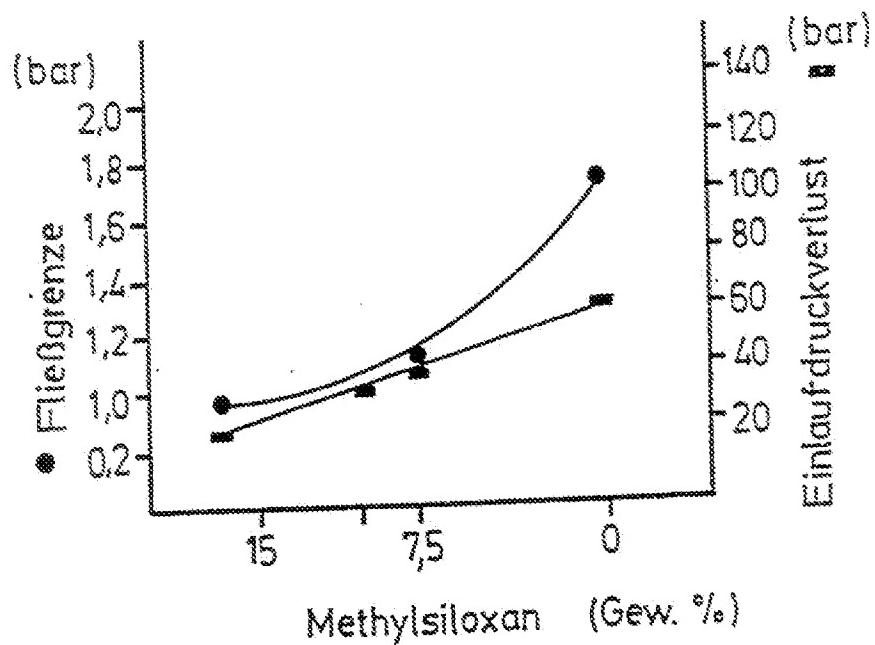
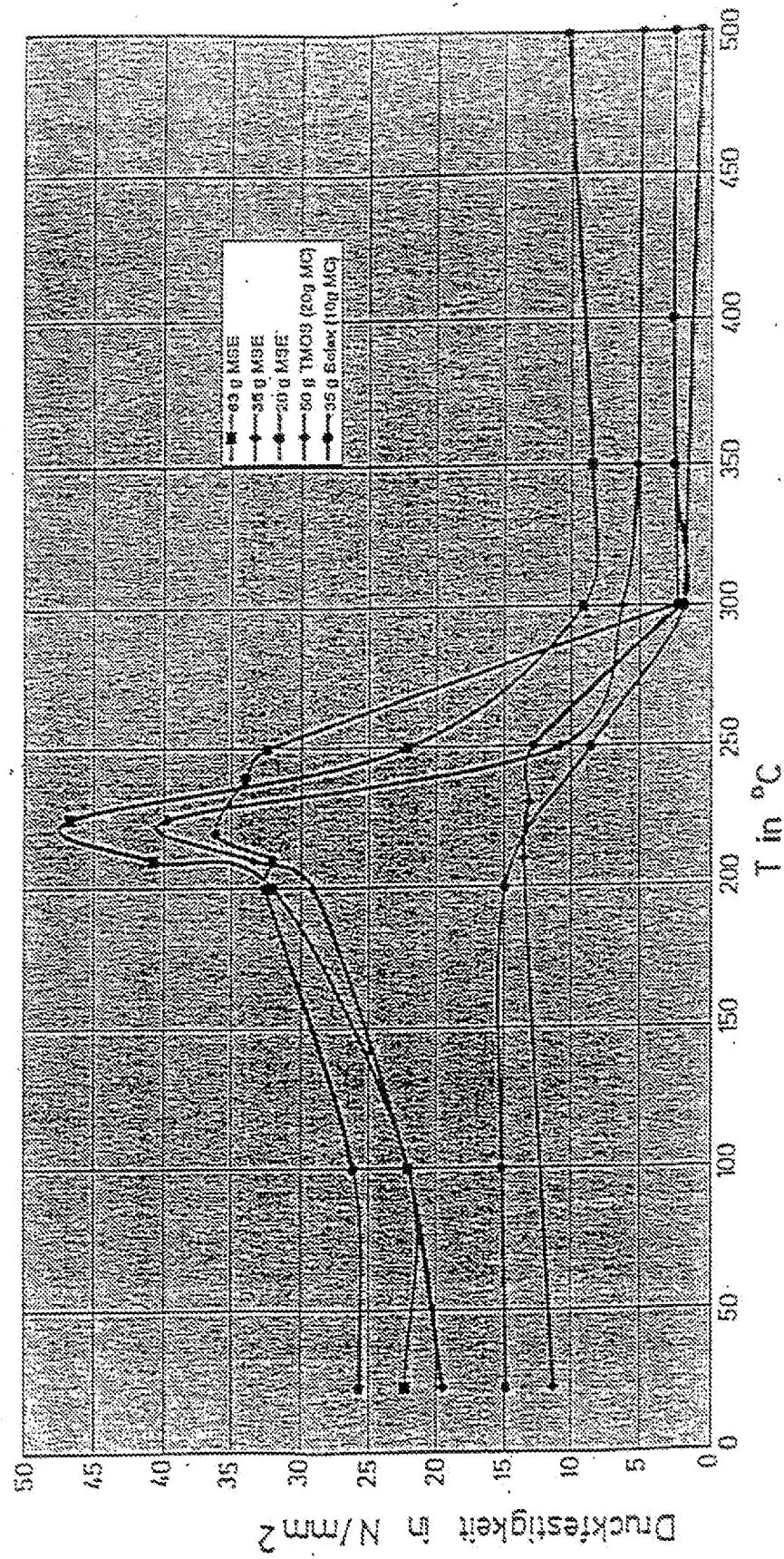


FIG. 2

NaX - Zeolith



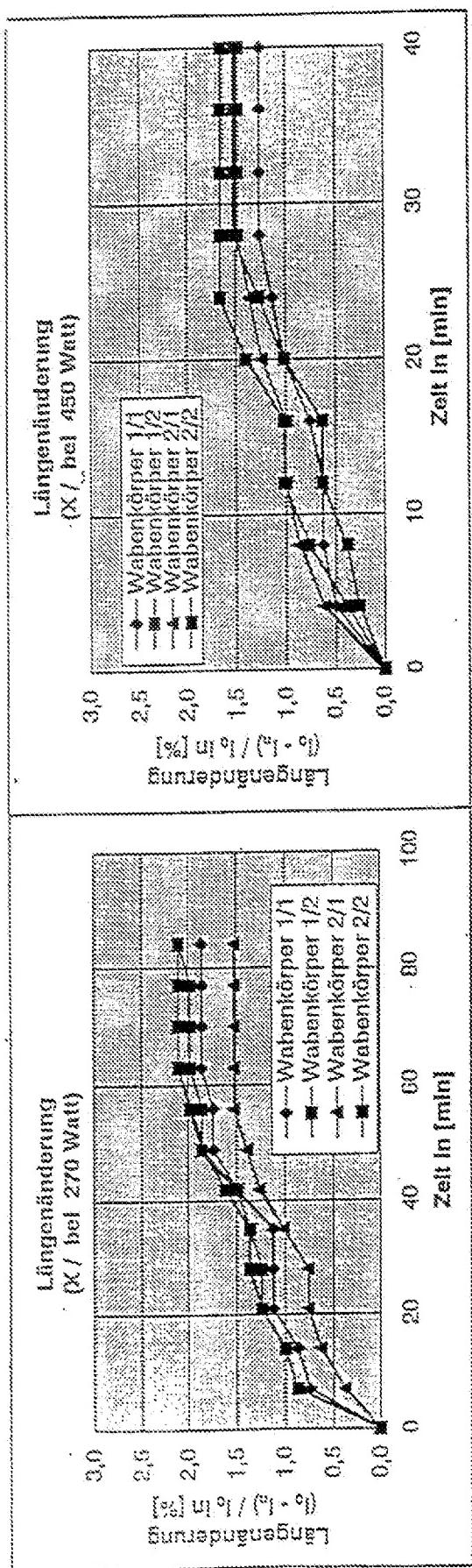


FIG. 3

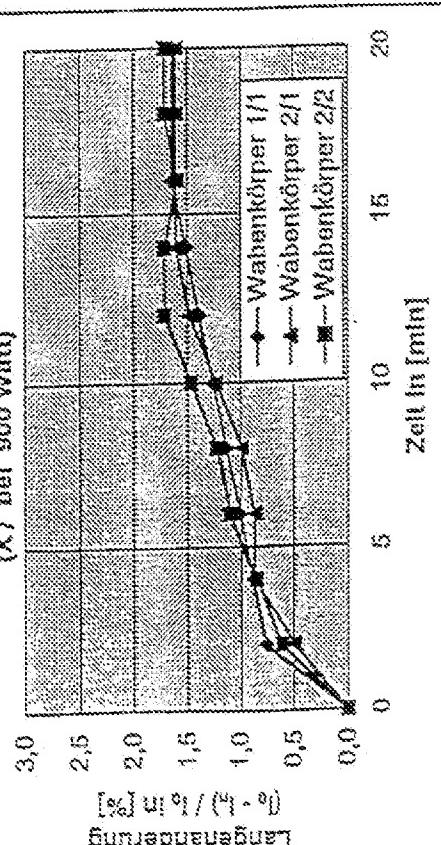


FIG. 4

Zeolith NaX, Pellets

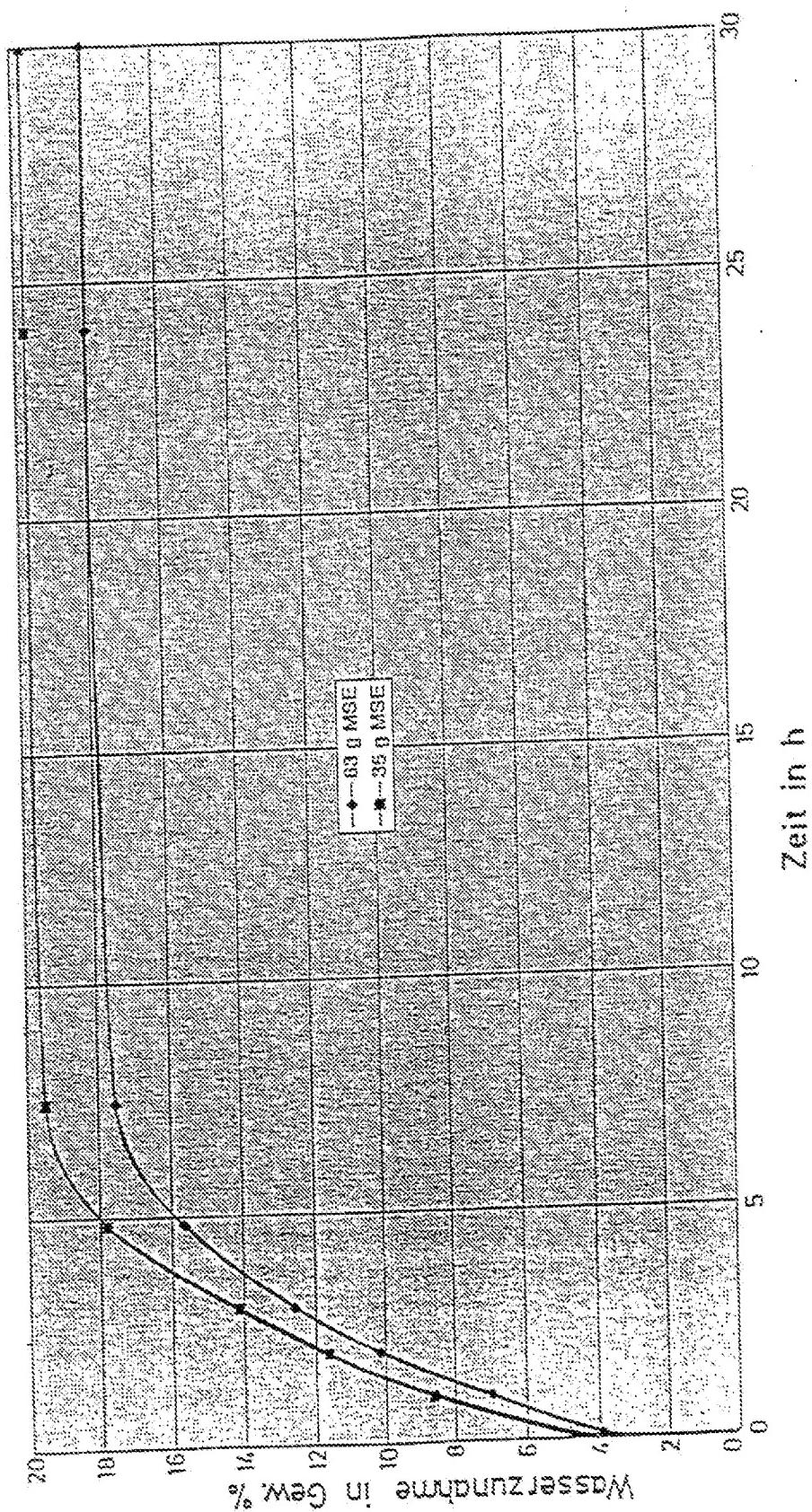


FIG. 5

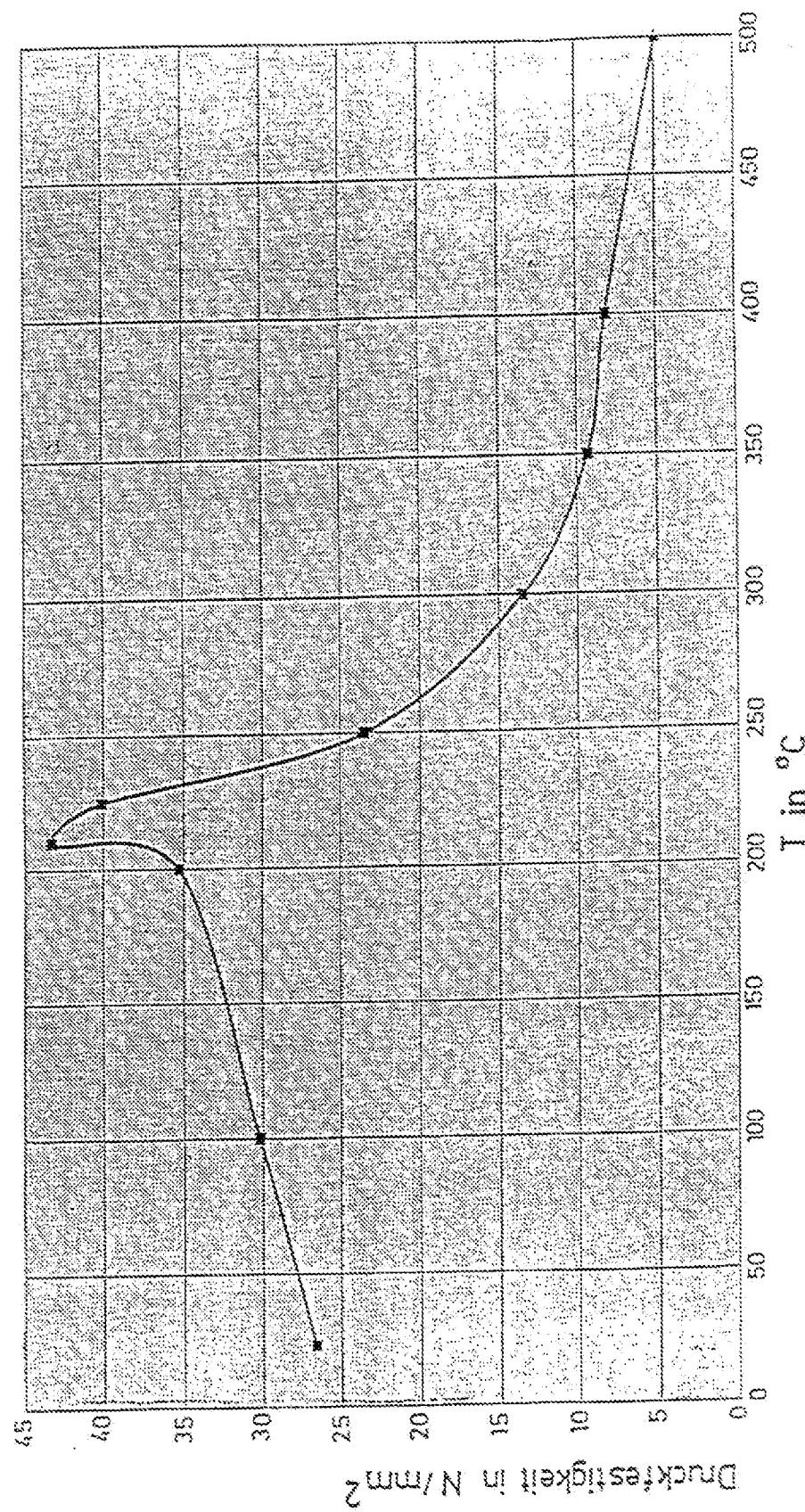
 $\text{L}_\text{A} \text{- Zeolith}$ 

FIG. 6

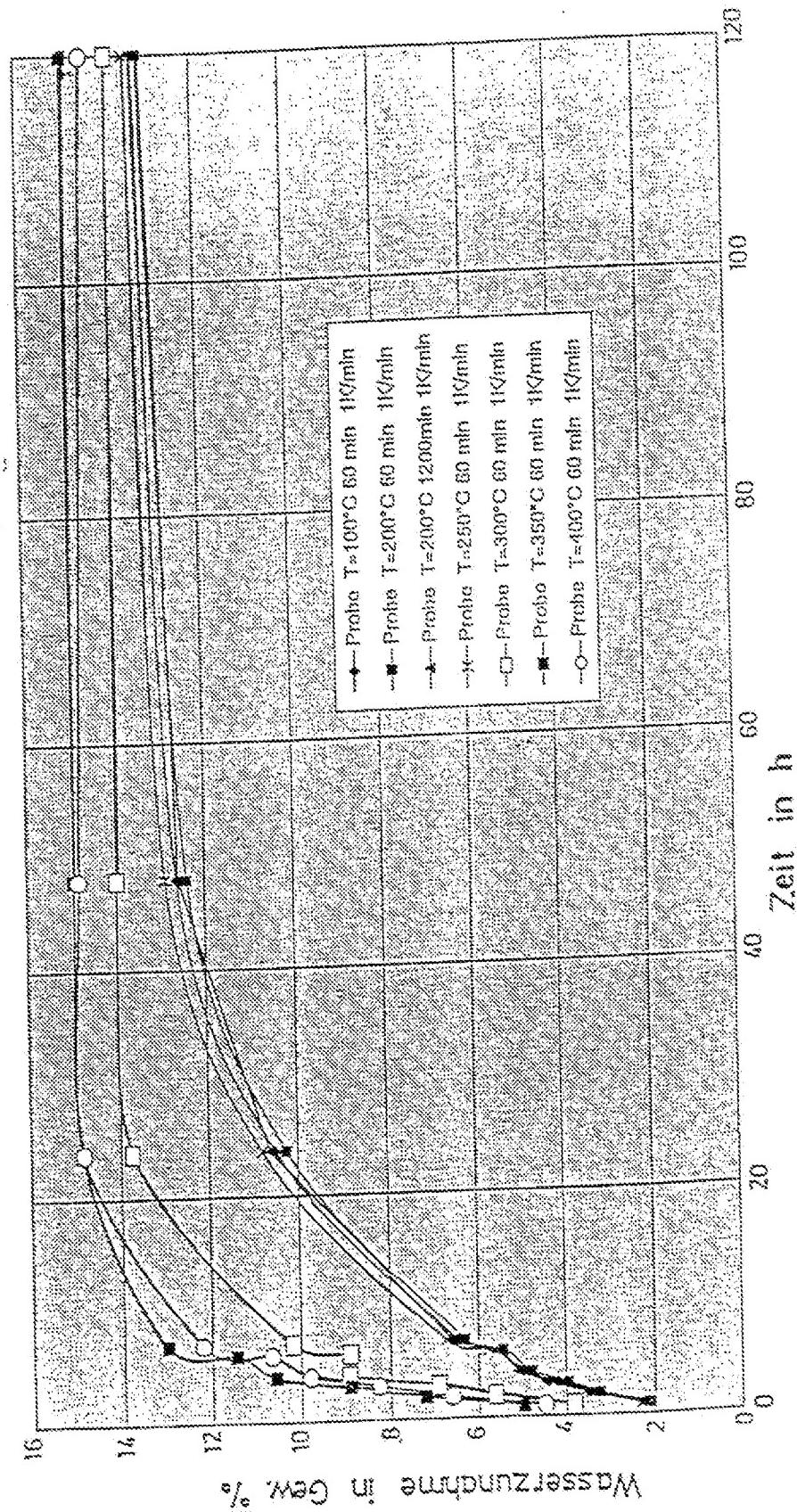
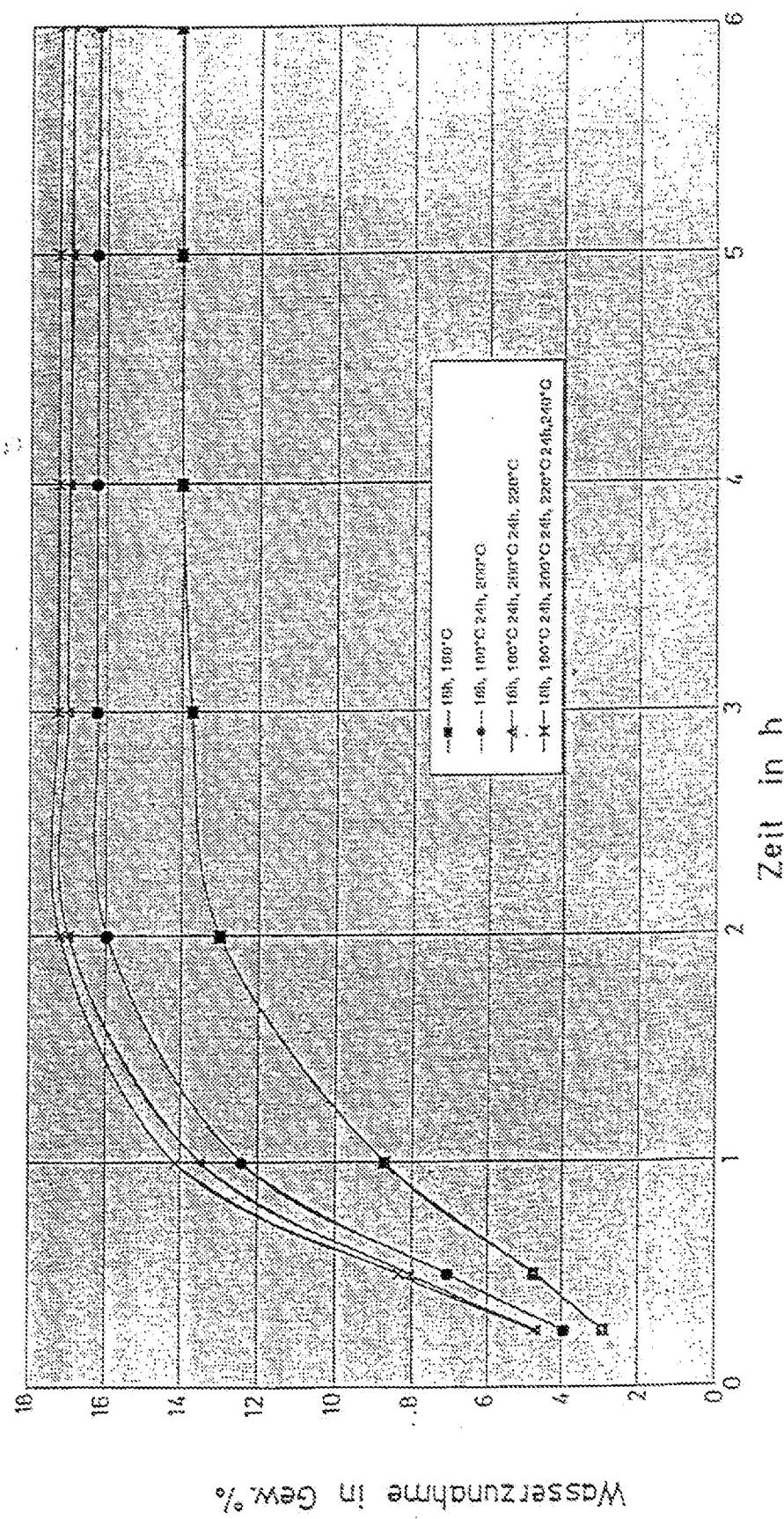
Zeolith LA , Pellets

FIG. 7

Wabenextrudat aus 'Zeolith 6A'



Schneckenkonzept

Anzahl	Schneckelement	Kmm. Länge mm
1	20 / 10	10
2	42 / 42	94
1	28 / 28	122
1	20 / 20	142
3	14 / 14	184
2	KB 45 / 5 / 14	212
2	20 / 20	252
7	KB 45 / 5 / 20	272
2	KB 45 / 5 / 14	314
1	KB 45 / 5 / 14 LL	328
4	20 / 20	408
1	KB 45 / 5 / 20	428
3	KB 45 / 5 / 14	476
1	KB 45 / 5 / 14 LL	484
4	20 / 20	564
2	SME 20	604
2	20 / 20	644
2	SME 20	684
1	28 / 28	712
7	20 / 20	852
2	20 / 10	872
7	14 / 14	970

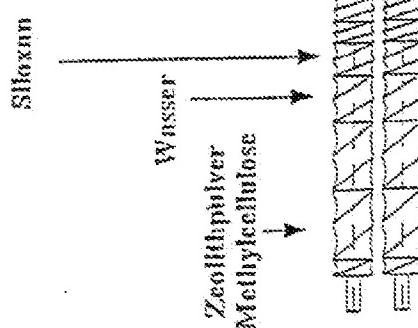


FIG. 8